

DEUTSCHES
PATENTAMT

- ⑫ Aktenzeichen:
⑬ Anmeldetag:
⑭ Offenlegungstag:

P 29 36 239.8-44
7. 9. 79
19. 3. 81

C 08 F 8/32

C 08 F 8/02
C 07 D 295/12
C 07 C 93/04
D 21 H 3/12
D 21 H 3/38

DE 29 36 239 A 1

⑦ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:
Löbach, Wilfried, Dr., 5300 Bonn, DE; Haas, Peter, Dr., 5657
Haan, DE; Kolb, Günter, Dr.; Sackmann, Günter, Dr., 5090
Leverkusen, DE; Probst, Joachim, Dr., 5000 Köln, DE

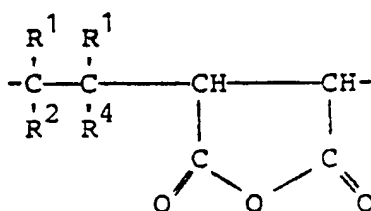
⑤ Polyquaternäre Ammoniumverbindungen, ihre Herstellung, ihre Verwendung bei der Papierherstellung und sie
enthaltende Papierbehandlungsmittel

DE 29 36 239 A 1

Patentansprüche

- 1.) Wasserlösliche polyquaternäre Verbindungen, erhalten durch Umsetzung von

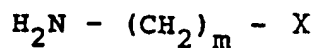
- A) Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Olefinen der Formel



in der

R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl oder ein Arylrest, bevorzugt Phenyl, das gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkyl substituiert ist, darstellen, mit einem Molekulargewicht von > 5000 mit

- B) Aminen der allgemeinen Formel

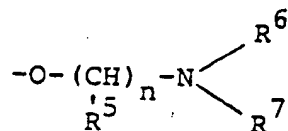


in der

m eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 sein kann,
und

X den Formeln

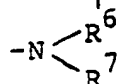
a)



in der

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 5,

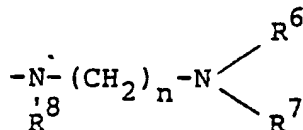
R⁵ Wasserstoff oder C₁-bis C₈-Alkyl, das durch



substituiert sein kann, und

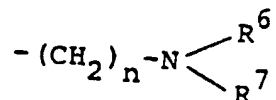
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander C₁- bis C₅-
Alkyl, das durch Hydroxy substituiert
sein kann, oder gemeinsam C₂- bis C₆-
Alkylen darstellen

b)



in der

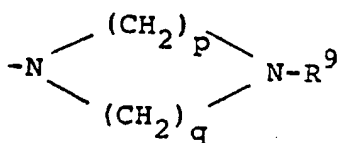
R^8 für C_1 - bis C_8 -Alkyl oder für den Rest



steht, und

n , R^6 und R^7 die oben genannte Bedeutung haben,

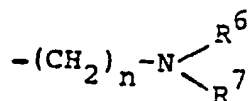
c)



in der

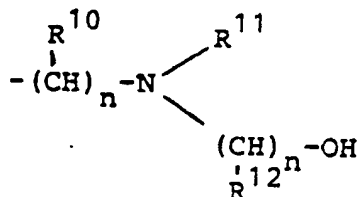
p und q unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 und

R^9 für C_1 - bis C_8 -Alkyl, das durch Hydroxy substituiert sein kann, oder für den Rest



stehen,

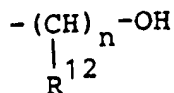
d)



in der

R^{10} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl und

R^{11} für C_1 - bis C_5 -Alkyl oder für den Rest



stehen,

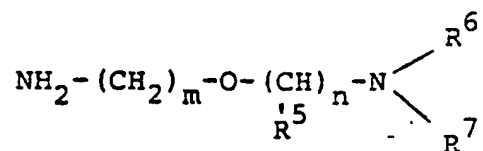
und

C) Alkylierung.

2. Wasserlösliche polyquaternäre Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein mittleres Molgewicht von mindestens 10.000 aufweisen.
3. Wasserlösliche polyquaternäre Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Copolymerisate A Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid/Styrol, Maleinsäureanhydrid/Diisobutylene, Maleinsäureanhydrid/Isobutylene, Maleinsäureanhydrid/Propylene eingesetzt werden.
4. Wasserlösliche polyquaternäre Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amine B

2-Dimethylaminoethyl-3-aminopropyl-ether, 2-Dimethyl-amino-1-methyl-ethyl-3-amino-propyl-ether, N-Methyl-N'-3-amino-propyl-piperazin und N,N-Bis-(dimethyl-aminopropyl)-1,3-diaminopropan eingesetzt werden.

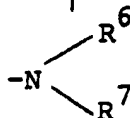
5. Wasserlösliche polyquaternäre Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylierungsmittel C Dimethylsulfat und Epichlorhydrin eingesetzt wird.
6. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Polyamine gemäß Anspruch 1.
7. Verwendung der wasserlöslichen Polyamine nach Anspruch 1 bei der Papierherstellung.
8. Hilfsmittel zur Papierherstellung, das eine polyquaternäre Verbindung nach Anspruch 1 enthält.
9. Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 2 und 5,

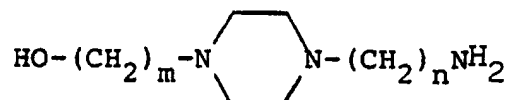
R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl, das durch



substituiert sein kann, und

R^6 und R^7 unabhängig voneinander C_1 - bis C_5 -Alkyl,
das durch Hydroxy substituiert sein kann,
oder gemeinsam C_2 - bis C_6 -Alkylen darstellen.

10. Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

m und n

die in Anspruch 9 angegebene
Bedeutung haben.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

509 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

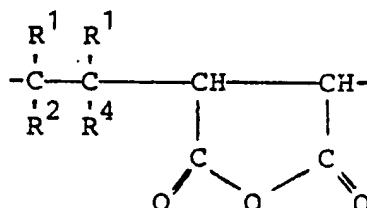
Patente, Marken und Lizenzen Mi-by-c

6. 11. 79

Polyquaternäre Ammoniumverbindungen, ihre Herstellung,
ihre Verwendung bei der Papierherstellung und sie ent-
haltende Papierbehandlungsmittel

Die Erfindung betrifft wasserlösliche polyquaternäre Verbindungen, die hergestellt werden durch Imidisierung von

- A) alternierenden Copolymerisaten
aus Maleinsäureanhydrid und Olefinen der Formel

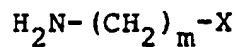


in der

R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff,
 C_1 - bis C_8 -Alkyl oder Aryl, bevorzugt
Phenyl, das gegebenenfalls durch
 C_1 - bis C_4 -Alkyl substituiert ist,
darstellen,

mit einem Molekulargewicht von > 5000 mit

B) Aminen der allgemeinen Formel

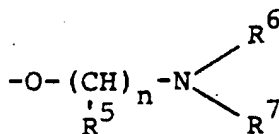


in der

m eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 sein kann,
und

X den Formeln

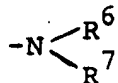
a)



in der

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 5,

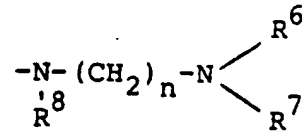
R^5 Wasserstoff oder C_1 -bis C_8 -Alkyl, das durch



substituiert sein kann, und

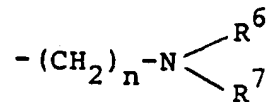
R^6 und R^7 unabhängig voneinander C_1 - bis C_5 -
Alkyl, das durch Hydroxy substituiert
sein kann, oder gemeinsam C_2 - bis C_6 -
Alkylen darstellen

b)



in der

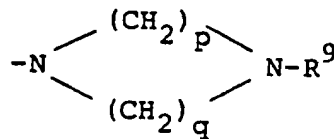
R^8 für C_1 - bis C_8 -Alkyl oder für den Rest



steht, und

n , R^6 und R^7 die oben genannte Bedeutung haben,

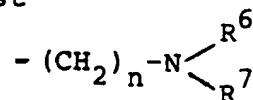
c)



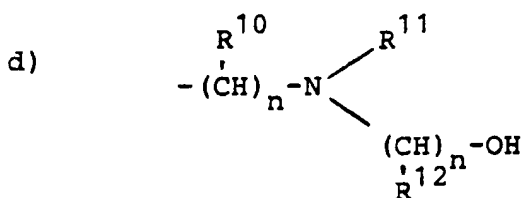
in der

p und q unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 und

R^9 für C_1 - bis C_8 -Alkyl, das durch Hydroxy substituiert sein kann, oder für den Rest



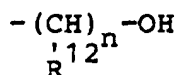
stehen,



in der

R^{10} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl und

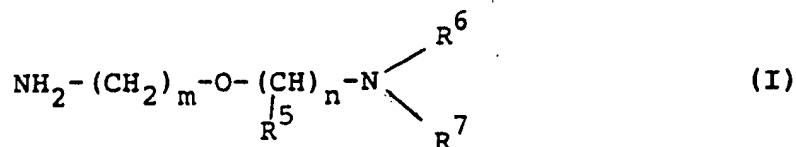
R^{11} für C_1 - bis C_5 -Alkyl oder für den Rest



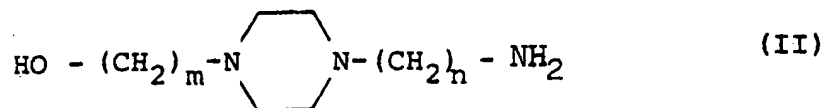
stehen,

und C) Alkylierung des Reaktionsproduktes AB.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen und ihrer Verwendung als Mittel zur Verbesserung der Naß- und Trockenreißfestigkeit von Papier, sowie Verbindungen der Formeln



und



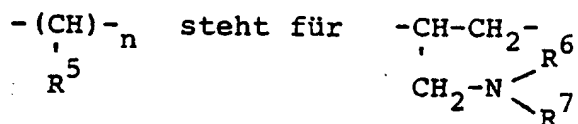
Le A 19 865

130012/0378

worin

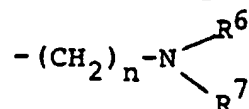
m, n, R⁵, R⁶ und R⁷ die vorstehend genannte Bedeutung haben.

In der unter A und B genannten Formeln und in den Formeln (I) und (II) stehen bevorzugt R¹-R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Phenyl, m, n, p und q für 2 oder 3, R⁵ für Wasser oder Methyl oder

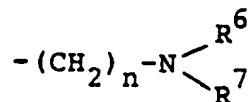


R⁶ und R⁷ für Methyl oder Ethyl, oder gemeinsam für Tetramethylen oder Pentamethylen,

R⁸ für Methyl, Ethyl oder den Rest

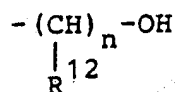


R⁹ für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl oder den Rest



R^{10} und R^{12} für Wasserstoff oder Methyl,

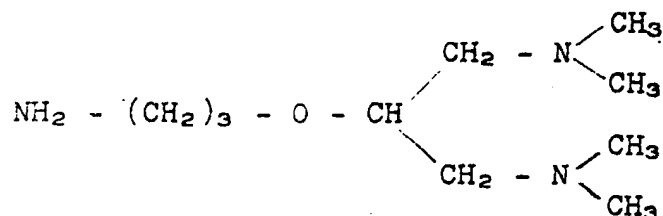
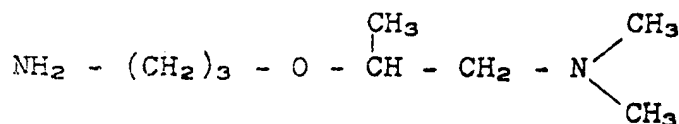
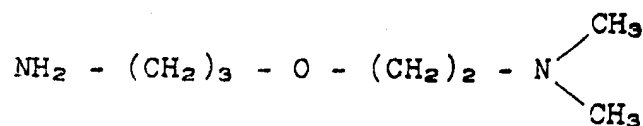
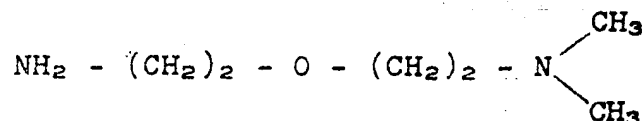
R^{11} für Methyl, Ethyl oder den Rest



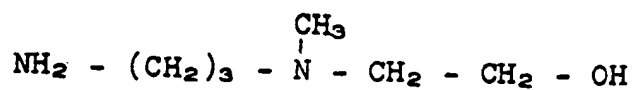
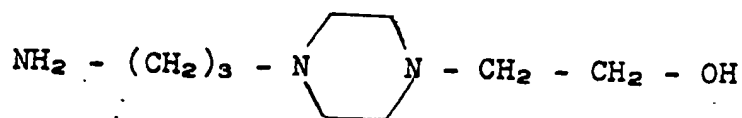
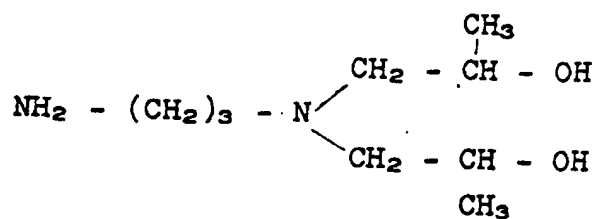
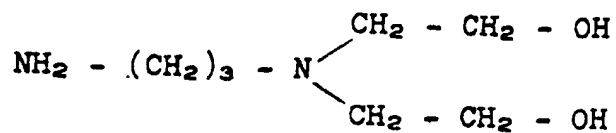
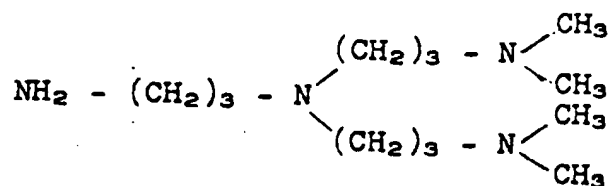
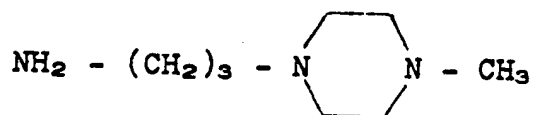
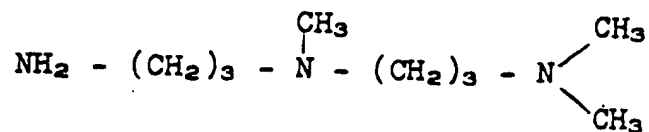
Als Olefinkomponente für die Copolymeren A) kommen insbesondere in Betracht:

Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Pentylen, Diisobutylen, Styrol und Alkylstyrole.

Als Beispiele für die Amine B) seien folgende genannt:



- 1 -

Le A 19 865

130012/0378

Als Alkylierungsmittel C) können z.B. Alkylhalogenide wie Methyl- oder Ethylchlorid, Methyl-oder Ethylbromid, Alkylsulfate wie Dimethyl- oder Diethylsulfat, oder Arylsulfonate wie Methyl- oder Ethylbenzolsulfonat oder Methyl- oder Ethyltoluolsulfonat und Epihalogenide, im besonderen Epichlorhydrin eingesetzt werden. Die mit Epichlorhydrin erhaltenen Produkte sind selbstvernetzend und müssen zur Erzielung einer ausreichenden Lagerstabilität angesäuert werden.

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren. Die Molgewichte der erfindungsgemäßen Polymerisate können von 10.000 bis 100.000 variiert werden.

Durch Vorversuche läßt sich leicht ermitteln, bei welchem Molgewicht für ein gegebenes Copolymerisat und ein gegebenes Amin nach erfolgter Alkylierung die Grenze der Wasserlöslichkeit liegt. Als allgemeine Regel kann gelten, daß Copolymerisate mit hohem Molekulargewicht Amine mit mehreren tertiären Aminogruppen oder mit Hydroxyalkylaminogruppen benötigen, um noch wasserlöslich zu sein.

Die Imidisierung wird vorteilhafterweise in einem mit Wasser nicht mischbaren hochsiedenden Lösungsmittel wie Xylol, Toluol, Chlorbenzol durchgeführt. Nach erfolgter Wasserabspaltung kann das Lösungsmittel leicht durch Wasserdampfdestillation entfernt werden.

Die Mengenverhältnisse betragen pro Mol primäres Amin zu Anhydridäquivalent bevorzugt 1:1, jedoch ist eine geringe Abweichung von 0,9:1 bis 1:1,1 ohne wesentlichen Einfluß auf die Wirksamkeit der alkylierten Produkte. Die imidisierten Copolymerisate lassen sich am günstigsten in Form von alkoholischen Lösungen weiterverarbeiten.

Die Alkylierung erfolgt in der Regel bei pH-Werten oberhalb 6, vorzugsweise bei pH 8-9 in wäßrig/alkoholischem Milieu, wobei die z.T. wasserunlöslichen imidisierten Polymerisate in Lösung gehen.

Die Reaktionstemperatur kann zwischen 0°C und 120°C variiert werden in Abhängigkeit vom Alkylierungsmittel und dem eingesetzten Amin. Bei der Verwendung der Epihalohydrine arbeitet man bevorzugt bei 20° bis 50°C und bricht die Reaktion durch Säurezugabe ab und stellt sauer, beispielsweise auf einen pH-Wert von 3,0-4,0, daß keine Vernetzung eintritt und damit wasserunlösliche Produkte entstehen.

Die Mengenverhältnisse Alkylierungsmittel zu basischem Stickstoff betragen vorteilhafterweise zwischen 0,7:1 und 1:1. Dabei erhält man die am besten wasserlöslichsten und wirksamsten Produkte.

Um die Naß- und Trockenfestigkeit von Papier gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zu erhöhen, kann

man in an sich bekannter Weise vorgehen, bevorzugt in der Weise, daß man die erfindungsgemäßen Ammoniumverbindungen in Form wäßriger Lösungen bereits der wäßrigen Suspension des Papierrohstoffs zusetzt und die Rohstoffsuspension dann zu Papier verarbeitet. Die Mengen an Ammoniumverbindung, die zur Erzielung der gewünschten Naß- und Trockenfestigkeit erforderlich sind, lassen sich durch Vorversuche ohne Schwierigkeiten ermitteln. Im allgemeinen empfiehlt es sich, auf 1000 Gew.-Teile Papierrohstoff oder Papier 1-100 Gew.-Teile einer wäßrigen Lösung einzusetzen, deren Gehalt an Reaktionsprodukten 10-20 Gew.-% beträgt.

Die sauergestellten Umsetzungsprodukte der imidisierten Copolymerisate mit Epihalohydrinen werden vor ihrem Zusatz zur Papierrohstoffsuspension durch Zugabe von Alkali aktiviert. Die aktivierten Reaktionsprodukte weisen eine ganz besondere Wirksamkeitssteigerung auf.

Umsetzungsprodukte aus imidisierten Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen mit Epichlorhydrin und ihre Verwendung als Papierleimungsmittel sind bereits in der Schweizerischen Patentschrift 460 517 bekannt. Zur Herstellung der dort beschriebenen Produkte können wegen der Art der verwendeten Amine jedoch nur Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-Copolymerisate eingesetzt werden, die Molekulargewichte < 5000 besitzen, da die Endprodukte sonst wasserunlöslich werden.

Le A 19 865

130012/0378

Außerdem weisen Papiere, die mit solchen Substanzen geleimt wurden, nur eine kurzzeitige Verbesserung der Naßreißfestigkeit auf, welche jedoch nach längerem Wässern stark absinkt.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen herzustellen, die eine verminderte Leimungswirkung, jedoch eine verbesserte Naß- und Trockenreißfestigkeit aufweisen.

Die Aufgabe wurde durch die Verwendung spezieller Amine gelöst. Es wurde dadurch möglich, mit Ausgangscopolymeren, die höhere Molekulargewichte als 5000 besitzen, polyquaternisierte Produkte zu erhalten, welche zu mehr als 20 Gew.-% in Wasser löslich sind.

Einige erfindungsgemäße Reaktionsprodukte und ihre Verwendung zum Trocknen- und Naßfest-Ausrüsten sind nachstehend beispielsweise beschrieben.

Herstellungsbeispiele

Herstellung der Copolymerisate A

Die alternierend ausgebauten Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und den Monomeren Diisobutylen (2,2,4-Tri-methylpenten-1), Isobutylen, Propylen und Styrol wurden nach Literatur bekannten Vorschriften im Lösungs- oder Suspensionsverfahren hergestellt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Molekulargewichtsbestimmungen.

- 1) Maleinsäureanhydrid/Diisobutylen-Copolymerisat

$$\bar{M}_n \approx 20.000$$

- 2) Maleinsäureanhydrid/Styrol

$$\bar{M}_\eta \approx 34.700 \quad [\eta] = 0,368 \quad \left[\frac{dl}{g} \right]$$

- 3) Maleinsäureanhydrid/Isobutylen

$$\bar{M}_\eta \approx 100.000 \quad [\eta] = 0,86 \quad \left[\frac{dl}{g} \right]$$

- 4) Maleinsäureanhydrid/Propylen

$$\bar{M}_n \approx 50.000$$

Herstellung der Amine B

- 1) 2-Dimethylaminoethyl-3-aminopropyl-ether

- a) 2-Dimethylaminoethyl-2-cyanethyl-ether

Zu 890 g (10 Mol) Dimethylaminoethanol und 0,3 g gelöstem Natrium werden bei Raumtemperatur 530 g

Acrylnitril zugetropft. Man läßt 24 Std. stehen und destilliert niedrig siedende Anteile ab.
Ausbeute: 1390 g (94 % der Theorie)

b) Hydrierung

1350 g 2-Dimethylaminoethyl-2-cyanethyl-ether werden in 150 ml Methanol, 800 ml Ammoniak und 120 g Raney-Kobalt bei 110°C hydriert.

Kp._{1,2} : 55°C

Ausbeute: 1250 g (90 % der Theorie)

Reinheit: (nach Gaschromatogramm): 98 %

Äquivalentgewicht: 147, ber. 146.

2) 2-Dimethylamino-1-methyl-ethyl-3-aminopropyl-ether

a) 2-Dimethylamino-1-methyl-2-cyanethyl-ether

Analog Beispiel 1a aus 412 g (4 Mol) Dimethylamino-2-propanol und 0,3 g gelöstem Natrium mit 212 g Acrylnitril.

Ausbeute: 604 g (97 % der Theorie)

b) Hydrierung

604 g 2-Dimethylamino-1-methyl-2-cyanethyl-ether werden in 900 ml Methanol, 300 ml Ammoniak, 60 g Raney-Kobalt bei 90°C hydriert.

Kp._{0,05} : 55°C

Ausbeute: 618 g (100 % der Theorie)

Reinheit (nach Gaschromatogramm): 96 %.

3) N-Methyl-N'-aminopropyl-piperazin

a) N-Methyl-N'-2-cyanethyl-piperazin

Analog Beispiel 1a aus 500 g (5 Mol) Methyl-piperazin in 500 ml Methanol und 265 g (5 Mol) Acrylnitril.

Ausbeute: Quantitativ

b) Hydrierung

Aus 765 g (5 Mol) N-Methyl-N'-2-cyanethyl-piperazin in 800 ml Methanol, 400 ml Ammoniak und 80 g Raney-Kobalt bei 90°C.

Kp. 0,35: 60°C

Ausbeute: 700 g (87 % der Theorie)

Reinheit (nach Gaschromatogramm): 98,5 %.

4) N,N-Bis-(dimethylaminopropyl)-1,3-diaminopropan

a) Bis-(dimethylaminopropyl)-2-cyanethyl-amin

Analog Beispiel 1a und 1870 g (10 Mol) Bis-(Dimethylaminopropyl)-amin und 530 g (10 Mol) Acrylnitril in 1000 ml Methanol.

b) Hydrierung

2400 g Bis-(dimethylaminopropyl)-2-cyanethyl-amin in 1000 ml Methanol, 800 ml Ammoniak und 90 g Raney-Kobalt bei 100°C.

Kp. 0,05 : 90-95°C

Ausbeute: 2220 g (91 % der Theorie)

Reinheit (nach Gaschromatogramm): 99 %

- 5) 1,3-Bis-dimethylamino-2-propyl-3-amino-n-propylether
a) 1,3-Bis-dimethylamino-2-propyl-2-cyan-ethylether
Analog Beispiel 1a aus 1022 g (7 Mol) 1,3-Bis-dimethylaminopropanol-2, 0,5 g gelöstem Natrium und 371 g (7 Mol) Acrylnitril.
Ausbeute: quantitativ
- b) Hydrierung
500 g 1,3-Bis-dimethylamin-2-propyl-2-cyan-ethyl-ether, 500 ml Ammoniak, 75 g Raney-Kobalt werden bei 90°C und 100 bar hydriert.
Kp_{0,05}: 65°C
Ausbeute: 440 g (86 % der Theorie)
Reinheit (nach Gaschromatogramm): 93 %
- 6) N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-diaminopropan (1,3)
a) Bis-(2-hydroxyethyl)-cyanethylamin
Aus 210 g (2 Mol) Diethanolamin in 300 ml Methanol und 106 g (2 Mol) Acrylnitril, nach 3 Stunden wird eingeengt.
Ausbeute: quantitativ.
- b) Hydrierung
313 g Bis-(2-hydroxyethyl)-cyanethylamin, 60 g Raney-Kobalt, 300 ml Ammoniak werden bei 100°C und 100 bar hydriert.
Kp_{0,2}: 135°C
Ausbeute: 250 g (78 % der Theorie)

- 7) N-2-Hydroxyethyl-N'-3-aminopropyl-piperazin
- a) N-2-Hydroxyethyl-N'-2-cyanmethyl-piperazin
Aus 650 g (5 Mol) 2-Hydroxyethylpiperazin in
300 ml Methanol und 265 g (5 Mol) Acrylnitril;
nach zwei Stunden wird eingeengt.
Ausbeute: quantitativ.
- b) Hydrierung
913 g N-2-Hydroxyethyl-N'-2-cyanethyl-piperazin
130 g Raney-Kobalt und 800 ml Ammoniak werden
bei 90°C und 100 bar hydriert.
Kp_{0,05}: 122°C
Ausbeute: 706 g (76 % der Theorie)
- 8) N,N-Bis-(2-hydroxy-propyl)-diaminopropan (1,3)
- a) Bis-(2-hydroxy-propyl)-cyanethylamin
Aus 515 g (3,86 Mol) Diisopropanolamin in 300 ml
Methanol und 204 g (3,86 Mol) Acrylnitril, nach
2 Stunden wird eingeengt.
Ausbeute: quantitativ.
- b) Hydrierung
711 g Bis-(2-hydroxy-propyl)-cyanethylamin,
700 ml Methanol, 350 ml Ammoniak und 80 g
Raney-Kobalt werden bei 100°C und 70 bar
hydriert.
Kp_{0,8}: 147°C
Ausbeute: 605 g (83 % der Theorie)
Reinheit (nach Gaschromatogramm): 97 %

Die Cyanethylierungen erfolgten nach an sich bekannten Methoden gemäß H.A. Bruson, Organic Reactions 5, 79-135 (1949) und P. Kurtz in Houben-Weyl, Bd. VIII, 340-344 (1952).

Imidisierung der Copolymerisate A mit den Aminen B

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das Copolymerisat A wird in siedendem Xylol suspendiert. Man tropft schnell pro Äquivalent Anhydrid ein Mol Amin B zu. Man kocht eine Stunde am Wasserabscheider. Dies reicht zur vollständigen Umsetzung aus. Man destilliert das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab und trocknet den Rückstand im Vakuum. Ist er besonders klebrig, setzt man die gleiche Gewichtsmenge Iso-propanol zu und löst unter Umrühren und leichtem Erwärmen.

- 1) Aus 105 g A 1 (0,5 Mol Formelgewicht) und 73 g B 1 (0,5 Mol) N ber.: 8,28 % gef.: 8,19 %
- 2) Aus 105 g A 1 (0,5 Mol Formelgewicht) und 80 g B 2 (0,5 Mol)
- 3) Aus 105 g A 1 (0,5 Mol Formelgewicht) und 78,5 g B 3 (0,5 Mol)

	C	H	N
ber.:	68,76	10,02	12,03
gef.:	68,5	10,0	11,5

- 4) Aus 105 g A 1 (0,5 Mol Formelgewicht) und 122 g B 4 (0,5 Mol)
Äquivalentgewicht ber.: 145 gef.: 146

Le A 19 865

130012/0378

GEFOLGENDEN ANFORDER

- 5) Aus 51 g A 2 (0.25 mol Formelgewicht) und 39,5 g B 3 (0.25 mol)

	C	H	N
ber:	70.17	8.19	12.28
gef:	69.4	8.7	12.0

- 6) Aus 77 g A 3 (0.5 mol Formelgewicht) und 73 g B 1 (0.5 mol)

N ber: 9,93 gef: 9,49

- 7) Aus 77 g A 3 (0.5 mol Formelgewicht) und 122 g B 4 (0.5 mol)

- 8) Aus 70 g A 4 (0.5 mol Formelgewicht) und 78,5 g B 3 (0.5 mol)

	C	H	N
ber:	64.5	8.96	15.05
gef:	63.7	9.2	14.5

- 9) Aus 70 g A 4 (0.5 mol Formelgewicht) und 122 g B 4 (0.5 mol)

Äquivalentgewicht ber: 122 gef: 127

Alkylierung der Imidisierungsprodukte AB

a) Alkylierung mit Epichlorhydrin

Allgemeine Vorschrift

Das Produkt AB wird mit derselben Gewichtsmenge Iso-propanol gelöst. Dann setzt man die doppelte Menge Wasser zu. Dabei fällt das Produkt AB im allgemeinen emulsionsartig aus. Man fügt dann pro Mol tertiäres Amin ein Mol Epichlorhydrin zu. Das Produkt geht dann in Lösung.

Man kondensiert bei 40°C so lange, bis eine Viskosität von ca. 100 mPas erreicht ist, setzt dann soviel konzentrierte Salzsäure zu, daß ein pH-Wert von 3,5 resultiert, und füllt auf eine 20 %ige Lösung mit Wasser auf.

- 1) Aus 27 g AB 1 und 9,2 g Epichlorhydrin
Viskosität 110 mPas/25°C
- 2) Aus 35 g AB 2 und 9,2 g Epichlorhydrin
Viskosität 98 mPas/25°C
- 3) Aus 35 g AB 3 und 18 g Epichlorhydrin
Viskosität 130 mPas/25°C
- 4) Aus 44 g AB 4 und 28 g Epichlorhydrin
Viskosität 122 mPas/25°C
- 5) Aus 34 g AB 5 und 18 g Epichlorhydrin
Viskosität 80 mPas/25°C
- 6) Aus 28 g AB 6 und 9,2 g Epichlorhydrin
Viskosität 115 mPas/25°C
- 7) Aus 38 g AB 7 und 28 g Epichlorhydrin
Viskosität 97 mPas/25°C
- 8) Aus 28 g AB 8 und 18 g Epichlorhydrin
Viskosität 125 mPas/25°C

- 9) Aus 37 g AB 9 und 28 g Epichlorhydrin
Viskosität 114 mPas/25°C
- b) Alkylierung mit Dimethylsulfat
Analog a), jedoch pro Mol tertiäres Amin 1 Mol Dimethylsulfat. Man rührt 1 Std. bei 80°C und füllt dann auf eine 20 % Lösung auf. Da die so erhaltenen Produkte nicht selbstvernetzend sind, kann auf das Ansäuern verzichtet werden.
- 10) Aus 38 g AB 7 und 38 g Dimethylsulfat
Viskosität 50 mPas/25°C
- 11) Aus 37 g AB 9 und 38 g Dimethylsulfat
Viskosität 30 mPas/25°C

Anwendungsbeispiel

100 kg einer in üblicher Weise bereiteten 0,25 %igen Suspension einer Mischung aus 84 Gew.-Teilen gebleichtem Sulfitzellstoff mit einem Mahlgrad von 35° Schopper-Riegler und 16 Gew.-Teilen Titandioxid werden mit 20 g der 5 %igen auf pH 8 eingestellten Reaktionsprodukte C 1-9 versetzt. Von den Produkten C 10 und 11 wurden 5 g der 20 %igen Lösung ohne Aktivierung eingesetzt. Die Papierrohstoffsuspension wird dann mit 500 kg Wasser verdünnt und bei einem pH-Wert von 6-7 auf einem Blattbildner (Rapid-Köthen-Gerät) zu Papier mit einem Flächengewicht von 80 g/m² verarbeitet, wobei das gebildete Papier zunächst bei 95°C 5 min im Vakuum bei einem Druck von 20 mm/Hg getrocknet und dann noch 10 min auf 110°C erhitzt wird.

Das so erhaltene Papier weist gegenüber Papier, das mit Naßfestmitteln auf Polyamidamin-Epichlorhydrin-Basis, z.B. nach US-PS 3 640 840 Beispiel 1b) hergestellt wurde, bei Einsatz der Produkte AB 1-9 eine verbesserte Naß- und Trockenfestigkeit und bei Einsatz der Produkte 10 und 11 eine verbesserte Trockenfestigkeit auf.

Die Erhöhung der Naß- und Trockenfestigkeit ist aus der Tabelle ersichtlich.

Tabelle

Reaktionsprodukt	Bruchlast (Newton)	
	trocken	naß
ohne	412	32
Vergleichsbeispiel 1b	620	117
der US-PS 3 640 840		
1	655	154
2	678	166
3	632	142
4	932	219
5	802	183
6	760	163
7	918	213
8	822	191
9	912	208
10	680	98
11	671	93